

Energiåtervinning av brännbar fraktion från fragmentering av metallhaltigt avfall

Marianne Gyllenhammar (Stena Metall)

Anders Victorén (Metso Power)

Jere Niemi (Metso Power)

Andreas Johansson (SP)

Energiåtervinning av brännbar fraktion från fragmentering av metallhaltigt avfall

Energy recovery of combustible fraction from fragmentation of metal scrap

Marianne Gyllenhammar
Anders Victorén
Jere Niemi
Andreas Johansson

Projektnummer WR-08

WASTE REFINERY
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Box 857, 501 15 Borås
www.wasterefinery.se
wasterefinery@sp.se
ISSN 1654-4706

Sammanfattning

Fragmenteringsprodukter som innehåller mer än 10 % organiskt kol, mätt som TOC, får enligt svensk lagstiftning ej längre deponeras utan måste material- eller energiåtervinnas. Den brännbara fraktionen från upparbetning av metallhaltigt avfall, SLF (shredder light fraction), innehåller en hel del metaller och har en relativt hög klorhalt. Av denna orsak har det funnits oro för att bränslet skall ge beläggningsproblem och korrosionsproblem i förbränningsanläggningar.

Det finns flera indikationer på att sameldning med rötslam kan medföra att fragmenteringsproduktens besvärliga föreningar fångas in/förs bort. Projektets uppgift var att teoretisk göra en bedömning av hur rötslam kan påverka beläggningsbildning och korrosion vid samförbränning av SLF.

Termodynamiska beräkningar har utförts av Metso Power där 7 fall har studerats. Tre referensfall med 100% av referensbränsle har beräknats för att spegla samförbränningsfallen, fall 4-7. Energiandel (angiven i %) av bränslena i de olika fallen var:

1. 100% Boråsavfall (pennans normala bränsle)
2. 100% SLF direkt från fragmenteringen
3. 100% SLF som floterats efter fragmenteringen
4. 77,5% Boråsavfall, 20 % SLF floterat, 2,5% rötslam
5. 76,5% Boråsavfall, 20 % SLF floterat, 3,5% rötslam
6. 50% Boråsavfall, 50 % SLF floterat
7. 80% Boråsavfall, 20 % SLF floterat

Beroende på det höga innehållet av vatten i rötslam så var inblandning av rötslam begränsad. Maximal inblandning blev 3,5%, vilket på viktbasis och torrt bränsle motsvarade 13% av bränsleblandningen.

Vid de termodynamiska beräkningarna visade det sig att vid förbränning med 100% SLF så ökar halterna av bly- och zinkklorider ca 5-6 ggr, jämfört med förbränning av normalt Boråsavfall. I beräkningsfall 4, 5 och 7 dubblerades blykloridhalterna medan zinkkloridhalterna var oförändrade. Alkalikloridhalterna var ungefär lika höga i samtliga beräkningsfall. Beräkningarna visade att all alkali samt all bly övergår till klorider (klor i överskott). Delar av zinken övergick också till klorid. Resultatet av fall 4, 5, och 7 skiljde sig inte åt, därmed kan man inte säga att rötslam hade någon inverkan på undersökta beläggningsbildande ämnen (alkali-, bly- och zinkklorider). Det skall dock påpekas att de termodynamiska jämviktsberäkningarna inte tar i beaktande kinetiken utan beräkningarna är oberoende av tiden samt att beräkningarna förutsatt att allt bly och zink förekommer i reaktiv form. Ytterligare bör nämnas att de termodynamiska data som använts inte tog i beaktande aluminiumkemin, eventuella smältfasreaktioner mellan alkali och fosfor eller effekten av hög partikelbelastning pga av rötslammets höga askhalt.

I den teoretiska studien gav samförbränning med SLF (ca 20%) att höga halter av framförallt blyklorider bildades. Mängden zinkklorid blev också hög men i nivå med halter som vid förbränning av normalt Boråsavfall. Dessa klorider kondenserar vid lägre temperaturer än alkaliklorider varmed det främst är i eldstaden, i de lägre temperaturlagarna på överhettaren samt på ekonomisern som problem kan förväntas. Förbränning med upp till 20% inblandning av SLF i en 40 bars mättad ångpanna (utan överhettare) bör inte ge

väsentligt ökade problem. Genom att välja en 20 bars mättad ångpanna (utan överhettare) bör man kunna minska risken ytterligare mot oönskad kondensering av blyklorider (och zinkklorider) på konvektionstuberna.

Nyckelord: Avfall, SLF, rötslam, samförbränning, klorid, bly, zink, alkali

Summary

Combustible products from fragmentation are not allowed to be deposited on landfills any more in Sweden. These products have to be material recovered or energy recovered. The combustible fraction from recovered metal scrap, SLF (shredder light fraction), contains metals and the chlorine content is relatively high. Due to this there could be a risk with deposits and corrosion on convection surfaces in combustion plants.

Co-combustion with sewage sludge could be a solution for solving problems with the difficult contents in SLF. The aim of the project was to do a theoretical judgment of how sewage sludge could affect deposit formation and corrosion when co-combusted with SLF.

Thermodynamic calculations were performed by Metso Power. 7 different fuel mixtures have been calculated. The first three cases were taken as reference cases with 100% of fuels. These reference cases were used to evaluate the cases with mixed fuels, case 4-7. The fuel mixtures in the cases were as follows (% of energy);

1. 100% Normal waste combusted at Borås waste plant
2. 100% SLF from the fragmentation plant (SLF, fallande)
3. 100% SLF which has flotated after the fragmentation plant (SLF, floterat)
4. 77.5% Borås waste, 20 % SLF flotated, 2.5% sewage sludge
5. 76.5% Borås waste, 20 % SLF flotated, 3.5% sewage sludge
6. 50% Borås waste, 50 % SLF flotated
7. 80% Borås waste, 20 % SLF flotated

Due to the high amount of water in the sewage sludge the percentage of sewage sludge in the fuel mixture was limited. The maximum percentage of energy used was 3.5 % (ca 13% on weight basis).

The thermodynamic calculations showed that at combustion with 100% SLF the lead and zinc chlorides in gaseous form increased 5-6 times in comparative with combustion with ordinary waste combustion in Borås. In the cases 4, 5 and 7 the lead chloride values were doubled but the zinc chlorides were approximately the same. The gaseous alkali chloride content was almost the same in all cases. The calculations showed that alkali and lead tend to form mostly gaseous chlorides at certain temperature ranges. The calculations also showed that zinc will also partly tend to form gaseous chlorides. The results could not state any influence of sewage sludge as the cases 4, 5 and 7 did not differ. The gaseous alkali, lead and zinc chloride content was almost the same in all those cases. But as the thermodynamic equilibrium calculations will not consider the kinetics and just calculate independent of time the results should be considered as indicative and not directly comparative to actual boiler conditions. All lead and zinc were assumed reactive which will probably not be the case in a boiler. In the calculations the aluminum was removed from the calculations (not taken into account) and the alkali-phosphor reactions are incomplete due to lack of reliable thermodynamic data. These defiance's should be considered when evaluating the results from the thermodynamic chemical equilibrium calculations as well as the fact that the calculations cannot yet take into account the possible erosive effect the high ash amount could have on the deposits.

The calculations showed that co-combusting with SLF (ca 20%) gave high amounts of gaseous lead chlorides. Also high amount of zinc chlorides were formed but the content

was in the same range as when firing normal waste. These chlorides condensate at a lower temperature than alkali chlorides do. The deposit and corrosion problems can therefore occur at lower material temperatures at superheaters, economizer and furnace walls. Up to 20% (energy basis) of SLF co-combusted in a boiler at 40 bar without superheater, would not significantly increase the corrosion problems. Combusted in a boiler at 20 bar (without superheater) should decrease the risk for problems with lead chloride (and zinc chloride) deposits on the convection tubes even more.

Key words: Waste, SLF, sewage sludge, co-combustion, chlorine, lead, zinc, alkaline

Innehållsförteckning

1	INLEDNING	1
1.1	PROBLEMDISKUSSION	1
1.2	PROBLEMFÖRMULERING OCH MÅL	1
1.3	AVGRÄNSNINGAR	2
1.4	FÖRKORTNINGAR	2
2	BAKGRUND	3
3	MATERIAL OCH METODER	6
3.1	BRÄNSLEN	6
3.2	BERÄKNINGSFALL	6
3.3	METOD	7
4	ERHÅLLEN INFORMATION FRÅN JÄMVIKTSBERÄKNINGARNA	9
4.1	REFERENSFALLEN	9
4.2	FALL 4) SLF 20% (FLOTERAD), RÖTSLAM 2,5% OCH BORÅSAVFALL 77,5%	10
4.3	FALL 5) SLF 20% (FLOTERAD), RÖTSLAM 3,5% OCH BORÅSAVFALL 76,5%	10
4.4	FALL 6) SLF 50% (FLOTERAD) OCH BORÅSAVFALL 50%	10
4.5	FALL 7) SLF 20% (FLOTERAD) OCH BORÅSAVFALL 80%	10
5	RESULTATREDOVISNING	11
6	RESULTATANALYS	15
6.1	RISKER	15
7	SLUTSATSER	17
8	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	18
9	LITTERATURREFERENSER	19

Bilagor

A	BRÄNSLEANALYSER SOM ANVÄNTS TILL JÄMVIKTSBERÄKNINGARNA
----------	---

1 Inledning

1.1 Problemdiskussion

Fragmenteringsprodukter som är brännbara får enligt svensk lagstiftning ej längre deponeras utan måste material- eller energiåtervinnas. Årligen genereras ca 100 000 ton av brännbart avfall från fragmentering av metallhaltigt avfall i Sverige. Materialet in till fragmenteringsanläggningen består till en tredjedel av bilar, en tredjedel av kommunskrot och en tredjedel av industriskrot. Det är främst innehållet i bilarna som genererar den brännbara fraktionen som kallas SLF (shredder light fraction). När det gäller bilskröt så förväntas mängden energiåtervunnet material på europainivå öka betydligt då EU-direktiven för ett ökat återanvändande och återvinnande har skärpts. Från och med 2006 gäller 85 % återanvändande/återvinnande, varav 5 % får ske genom energiåtervinning. De flesta länder är långt ifrån detta krav och det är endast Sverige och Holland som lyckades uppfylla detta i dagsläget [1]. Till 2015 skall 95 % av bilskröt återanvändas/återvinnas varav 10 % får ske genom energiåtervinning

Den brännbara fraktionen av det inkommande skrotet avskiljs från övrigt metallskrot genom att material med låg densitet sugts bort. Detta material siktas och fraktionen < 7 mm kallas Fines och fraktionen > 7 mm är den fraktion vi kallar SLF i detta projekt. Det är huvudsakligen brännbart material som hittas i denna fraktion men en del metaller följer ändå med (t ex koppar i kablar etc.). En hel del PVC återfinns även i den brännbara fraktionen. Fragmenteringsprodukter som bränsle karaktäriseras därför av höga halter av metaller/tungmetaller i allmänhet och av höga halter av halogener (främst klor) i synnerhet. Användandet av detta bränsle har därför hitintills starkt begränsats på grund av oro inför eventuellt ökad beläggingsbildning och korrosion samt ökade emissioner av tungmetaller.

Genom att samelda med rötslam skulle fragmenteringsproduktens besvärliga föreningar kunna fångas in/föras bort. Projektets uppgift är att ta reda på lämpliga inblandningsmängder för att undvika beläggingsproblem vid förbränning av SLF.

1.2 Problemformulering och mål

Projektets syfte är att teoretiskt bedöma en rimlig blandning av rötslam och SLF för att undvika driftproblem såsom beläggningar och korrosion. Projektet kommer att genom termodynamiska jämviktsberäkningar beskriva hur reaktioner sker vid givna förhållanden.

Projektet innehåller en teoretisk studie över förutsättningarna för att ekonomiskt och miljövänligt energiåtervinna SLF. Fokus är på hur rötslam och SLF skall blandas för att kunna samförbrännas i en avfallsanläggning med bästa resultat. Detta inkluderar termodynamiska jämviktsberäkningar som utförs av Metso Power. De termodynamiska jämviktsberäkningarna beskriver hur reaktioner teoretiskt sker vid givna förhållanden och används normalt av Metso som designverktyg vid design av nya anläggningar.

Målgrupp är avfalls- och samförbränningspannor som eldar avfall och kan tänka sig elda en ny bränslefraktion som SLF.

1.3 Avgränsningar

Detta är endast en teoretisk studie som måste bekräftas praktiskt.

Studien använder bränsleanalyser på material från Stenas fragmenteringsanläggning i Malmö. Variationer i bränsleanalys förväntas förekomma beroende på när i tiden och från vilken anläggning bränslet är taget ifrån. Som analys på rötslam används en medelanalys på rötslam från Rya avloppsreningsverk i Göteborg och gör inte anspråk på att gälla alla rötslam som finns.

Det är i första hand rötslammets svaveleffekt som kan simuleras i de termodynamiska jämviktsberäkningarna. Effekten av innehållet av fosfor, aluminiumsilikater eller rötslammets höga askmängd kan inte simuleras.

1.4 Förkortningar

SLF	Shredder Light Fractions = lätta fraktioner från fragmentering av metallhaltigt avfall
SP	Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
STEM	Energimyndigheten
KCl	Kaliumklorid
NaCl	Natriumklorid
PbCl ₂	Blyklorid
ZnCl ₂	Zinkklorid
CaCl ₂	Kalciumklorid
HCl	Väteklorid
Al	Aluminium
Si	Kisel
SO ₄	Sulfat
Br ₂	Bromin

2 Bakgrund

Ett sätt att minska negativa effekter från förbränningen av fragmenteringsprodukter är att samförbränna den med andra bränslen som reducerar de reaktioner som ger ökad bildning av (korrosiva) beläggningar. Ett sådant bränsle som har visats sig ge mycket goda resultat när det gäller samförbränning med biobränslen är rötslam [2]. Liknande resultat har noterats även vid samförbränning av rötslam och avfall [3][4]. Biobränslen och avfall har som bränslen mycket gemensamt framförallt när det gäller innehåll av alkali som tillsammans med klor är huvudkomponenterna vid korrosiv beläggningsbildning. Orsaken till rötslammets positiva effekter beror på ett flertal reaktioner. Enligt Åmand m.fl. (2006) [5] finns det åtminstone fyra förklaringar till varför rötslam som samförbränns med biomassa kan ge en lägre beläggningsbildning:

- Tillsatsen av svavel via rötslam bildar istället för alkaliklorider alkalisulfater, vilka är mindre benägna att orsaka korrosiva beläggningsbildningar
- Extra flygaska tillsätts via rötslam på vilken alkalimetaller kan kondensera och falla ut
- Alkali kan även falla ut ihop med zeoliter (aluminium-silikater) som finns i rötslam och som härstammar från tvättmedel. Dessa binder alkali enligt:


$$\text{Al}_2\text{O}_3 * 2\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{MCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Rightarrow \text{M}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 * 2\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$$
 (M symboliserar alkalimetaller)
- En ökad askhalt medför en högre grad av erosion av de redan bildade beläggningarna

När det gäller bly- och zinkrelaterad korrosionsproblematik så har detta uppmärksammats först de senaste åren, bland annat av Värmeforsk [6][7][8]. Förbränningsprocessen är mångfasetterad och kretsloppet för hur bly och zink slutligen kommer att inverka i bildningen av beläggningar i värmepannor kan ännu inte fullständigt förklaras. Dock har man teoretiskt kunnat antyda en del av deras kemiska tendenser [6][9]. Det har visats teoretiskt att bly tenderar att bilda gasfasiga komponenter i rökgasen, främst blyklorid, medan zink tenderar att bilda främst zinkoxid och ifall det finns tillgängligt klor, zinkklorid i gasfas [7][10][11]. Mängderna gasfasiga klorider är i detta fall intressant eftersom de då kan kondensera på värmeytor i en panna och därmed öka mängden klorid vid tubytan. En viktig del i inverkan av bly och zink är att deras klorider bildar smältor vid lägre temperaturer än t.ex. alkaliklorider [7][10], se Figur 1. Då mängderna bly- och zinkklorid i gasfas är relaterat till mängden tillgängligt klor i rökgasen är det av vikt att känna till bränslemixen och dess sammansättning.

First Melting temperatures (T_0)

Deposit mixture (mol-%)	FMT (°C)
100 K_2SO_4	1069
100 Na_2SO_4	884
100 NaCl	801
100 KCl	771
75 Na_2SO_4 - 25 K_2SO_4	832
74 KCl - 26 K_2SO_4	690
51 NaCl - 49 KCl	657
52 NaCl - 48 Na_2SO_4	628
28 KCl - 38 NaCl - 14 K_2SO_4 - 20 Na_2SO_4	518
52 NaCl - 48 $CaCl_2$	507
52 $PbCl_2$ - 48 KCl	411
70 $PbCl_2$ - 30 NaCl	400
33 $PbCl_2$ - 33 NaCl - 33 KCl	~365
70 $ZnCl_2$ - 30 NaCl	~260

© Metso Corporation 2007

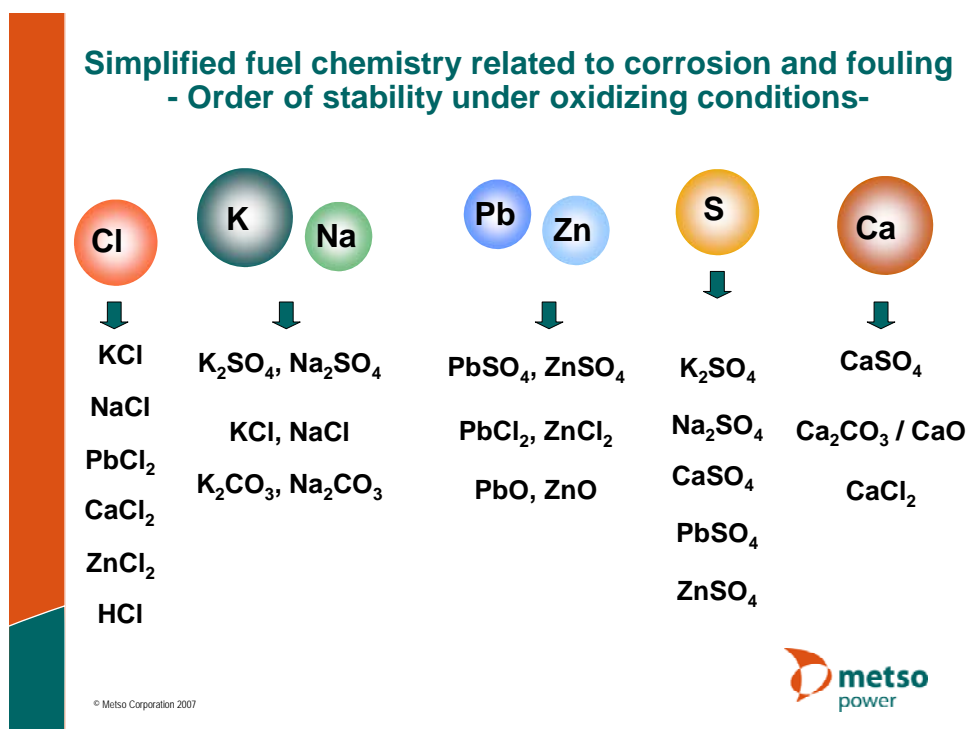


Figur 1. Första smältpunkten för vissa föreningar [12][13][14]

Figure 1. First melting temperatures for some compounds [12][13][14]

De olika ämnena kalium, natrium, bly, zink och kalcium, reagerar olika lätt med klor och svavel (bildar klorider och sulfater vid oxiderande förhållanden). I Figur 2 visas dessa ämnens relativa stabilitet gentemot varandra. Då det är fråga om ämnens termodynamiska stabilitet så kan man ur Figur 2 dra den slutsatsen att sulfater är stabilare än klorider vid oxiderande förhållanden, men i verkliga pannförhållanden strävar reaktionerna alltid mot jämvikt och är då inte isolerade utan alla reaktioner kan förekomma.

I första hand är det alkali som bildar klorider och finns det överskott på klor så bildas även blyklorid och sedermera zinkklorid. I verkligheten sker förstås inte reaktionerna uteslutande enligt Figur 2 utan den visar elementens termodynamiska stabilitet gentemot varandra i oxiderande förhållanden. Figur 2 visar bl.a. att om det finns svavel i systemet kan det i princip bli så att svavel trycker ut klor från alkaliklorider så att det blir mer klor tillgängligt för bly och zink.



Figur 2. Förenklad bränslekemi relaterad till korrosion och nedsmutsning, Stabilitetsordning, av Metso Power, Sonja Enestam

Figure 2. Simplified fuel chemistry related to corrosion and fouling, order of stability, by Metso Power, Sonja Enestam

Finns det mycket kalcium med askan kan självavsvavling uppstå. Detta har uppmärksammats vid ett flertal tillfällen. I torvpannor har man sett att torv innehållande mycket kalcium i askan kan ge alkalikloridkorrosion på överhettare pga av att svavlet bildat kalciumsulfat istället för alkalisulfat. Självavsvavlingen i torvpannor är dock högre än i avfallspannor. Enligt Figur 2 så borde kalcium binda i första hand till alkali men bevisligen sker detta inte helt och hållet utan som tidigare sagts så kan flera reaktioner ske samtidigt.

Även vid samförbränning av kol och biobränsle har denna effekt med självavsvavling kunnat uppstå. Detta trots att kol anses som riskfritt vad gäller alkalikorrosion, dels pga av innehåll av svavel och dels pga dess mineralrika aska. Vid ett för högt kalcium- till svavelförhållande i kombination med hög alkalihalt så bildas alkaliklorider trots närvaro av reaktiv kolaska [15].

Som omnämns ovan har samförbränning med rötslam visat sig ge mindre beläggningar av alkaliklorider vid förbränning med traditionellt biobränsle. Orsakerna tros bl.a. vara att rötslam innehåller svavel samt att rötslamaska till viss del kan jämföras med kolaska då den innehåller aluminium-silikater (zeoliter) som kan ”fånga in” natrium och kalium. Kan rötslam även ge lägre beläggningsbildning för bly- och zinkinnehållande material? Denna fråga skall detta projekt försöka svara på.

3 Material och metoder

3.1 Bränslen

De bränslen som är använda i detta projekt är normalt avfallsbränsle som förbränns i Borås Energis avfallspannor, SLF (shredder light fraction) från Stenas fragmenteringsanläggning i Malmö och rötslam. Analyser av bränslena redovisas i Bilaga A.1.

Normalt bränsle använt i Borås Energi och Miljös avfallspannor

Detta bränsle består till ca 30% av hushållsavfall och ca 70% av verksamhetsavfall. Bränslet upparbetas i en bränsleberedning på Sobacken utanför Borås. Analyser är utförda på bränsleprover som är uttagna en gång per månad under åtta månader och ett medelvärde på dessa analyser har använts i beräkningarna. Bränsleprovtagningarna har utförts i fallande ström strax innan det att bränsle når förbränningskammaren. Uttagen skedde med en för ändamålet designad skopa och ca 10 kg togs ut per dag under en veckas tid för att få en så representativ bild över bränslesammansättningen som möjligt. Proverna lämnades sedan till analys hos SP. Provuttag och analys följer rekommendationerna i Värmeforskrapport 1036 [16]. På grund av den omfattande förbehandlingen av bränslet (krossning, metallavskiljning etc.) så har det inte funnits metallbitar som har behövts analyserats separat.

SLF (shredder light fractions) från Stenas fragmenteringsanläggning i Malmö

Vid fragmentering av metallhaltigt avfall så bildas en organisk restfraktion. Denna restfraktion kommer som Fines (< 7 mm) och som SLF (>7 mm) vid Stenas anläggning i Malmö. I beräkningarna har använts ”fallande SLF” och ”floterat SLF”. Fallande SLF är den fraktion som faller direkt från fragmenteringsanläggningen (>7 mm) medan floterat SLF har upparbetats ett steg till genom att fraktionen har gått igenom en flotationsanläggning. I flotationsanläggningen avskiljs metaller och tung plast från den brännbara fraktionen genom att fraktionen går igenom ett vattenbad. Analys på både fallande SLF och floterat SLF är från prover uttagna i maj 2008 som har analyserats på SP i Borås. Ingående material till fragmenteringsanläggningen var vid provtillfället ca 25% bilar, 35% kommunskrot och 40% industriskrot. Provuttag och analys följer rekommendationer i Värmeforskrapport 1036 [16].

Rötslam

Analys på rötat avloppsslam från Rya i Göteborg som har använts i ett flertal Värmeforskprojekt [2][17][18] och STEM-projekt [3][4] har använts i detta projekt. Ett medel av fem olika analyser har beräknats.

3.2 Beräkningsfall

Tre referensfall gjordes för att se vad de olika bränslena gav var för sig. För de olika mixade beräkningsfallen undersöktes hur förbränningen påverkas om delar av Borås normala avfall (hushålls- och verksamhetsavfall) ersätts med annat verksamhetsavfall såsom floterat SLF samt hur kemin ändras genom att även tillsätta rötslam. Genom att tillsätta rötslam förväntas korrosionen kunna minska vid förbränning av besvärligt avfall. Eftersom rötslam har hög fukthalt kan dock inte en för stor andel eldas i pannan, varför ganska måttlig andel rötslam användes. I och med att inte så stor mängd rötslam kunde användas blev andelen

SLF heller inte så hög eftersom förhållandet SLF/rötslam skulle bli någorlunda rimligt. I Tabell 1 visas de olika andelarna av varje bränsle som använts i beräkningsfallen. Både energiandel och viktandel (på torrt bränsle) anges.

Tabell 1. Procentuell inblandning av de olika bränslena i beräkningsfallen

Table 1. Percentage of each fuel for the different calculations

Fall		Boråsavfall	SLF fallande	SLF floterat	Rötslam
1	%energi	100			
	%vikt ts	100			
2	%energi		100		
	%vikt ts		100		
3	%energi			100	
	%vikt ts			100	
4	%energi	77,5		20	2,5
	%vikt ts	69		21	10
5	%energi	76,5		20	3,5
	%vikt ts	66		21	13
6	%energi	50		50	
	%vikt ts	54		46	
7	%energi	80		20	
	%vikt ts	77		23	

3.3 Metod

I detta arbete har referensfallen och de olika bränslmixarna med SLF behandlats teoretiskt med hjälp av termodynamiska jämviktsberäkningar. De termodynamiska jämviktsberäkningarna kan användas som ett grundläggande hjälpmedel för att optimera och analysera processer av olika slag. Jämviktsanalys ger information om vilka faser som sannolikt uppträder under olika omständigheter. Analysen används för att förutspå stabila slutprodukter, vilket ger information om mot vilket håll systemet rör sig. De kemiska jämviktsberäkningarna går ut på att minimera Gibbs fria energi, ΔG .

I detta arbete har beräkningsprogrammet Chemsheet [19] använts med termodynamisk data från Fact [12] och Backman [20]. Metoden som använts är utvecklad av Metso Power och heter STEAMAX [21]. Som input för de termodynamiska beräkningarna har använts bränsleanalyser av de inblandade bränslena, se bilaga A, vilket betyder att resultaten från de

termodynamiska jämviktsberäkningarna är baserade på bränsleanalyserna som funnits tillgängliga.

De tre första beräkningsfallen är referensfall dit de fyra följande beräkningsfallen är speglade, se nästa sida. Resultatbehandlingen har koncentrerat sig på inverkan av bly och zink med avseende på korrosion. Även andra operativa problem såsom bäddagglomerering och nedsmutsning behandlas kort.

4 Erhållen information från jämviktsberäkningarna

Termodynamiska jämviktsberäkningar utfördes på de sju olika bränslemixarna. De blandade bränslenas kemiska sammansättning, se Bilaga A, användes som indata till beräkningsprogrammet.

För att kunna jämföra de olika fallen med varandra användes referensfall för att spegla resultaten. Fallen behandlas närmast ur korrosionssynvinkel om inte annat anges.

4.1 Referensfallen

För referensfallen kan följande sägas:

Fall 1) 100% (energi-%) Boråsavfall:

Borås avfall kan sägas vara "typiskt" avfall med moderata mängder bly och zink samt moderata mängder klor, alkali och svavel. Det bör dock påpekas att inget avfall i sig kan kategoriseras som typiskt på grund av att avfall som regel är väldigt heterogent. Resultaten visade att bildning av bly- och zinkklorider i gasfas är teoretiskt möjligt, mängderna var moderata. Resultaten från Boråsavfall användes för att spegla resultaten från fall 4), 5), 6) och 7).

Fall 2) 100% SLF, fallande:

Detta fall beräknades för att undersöka ett extremfall. Resultaten ur korrosionssynpunkt visade att förbränning av 100% SLF, fallande i en avfallspanna inte vore rekommendabelt på grund av att det teoretiskt ser ut att bilda höga mängder bly- och zinkklorider i gasfas. Ytterligare kan man säga att bränslemixens första smältpunkt ligger på 430°C, vilket är mycket lågt. Denna T_0 bör inte förväxlas med beläggningens T_0 , vilken inte analyserades här. Resultaten från fallet med 100% SLF, fallande användes för att spegla resultaten från fall 4), 5), 6) och 7).

Fall 3) 100% SLF, floterad

Detta fall beräknades för att jämföra extremfallen SLF, fallande och SLF, floterad med varandra. Fallet med 100% SLF, floterad visade tydligt samma tendenser som SLF, fallande. Det kan dock nämnas att bränslemixens första smältpunkt i detta fall ligger på 870°C. Den betydligt högre smältpunkten jämfört med SLF, fallande beror på att SLF, floterad har en lägre klorhalt, 0,71 vikt% ts jämfört med 1,14 vikt% ts för SLF, fallande. Resultaten från fallet med 100% SLF, floterad användes för att spegla resultaten från fall 4), 5), 6) och 7).

4.2 Fall 4) SLF 20% (floterad), Röt slam 2,5% och Boråsavfall 77,5%

Denna bränslemix kemiska sammansättning kan ses i Bilaga A1. Ur Tabell 2 kan det avläsas att bränslemixen för Fall 4) innehåller ca 9 gånger mera bly (ca 357 mg/kg ts) och ca 9 gånger mera zink (ca 5100 mg/kg ts) än referensfallet 100% Borås avfall. Dessa mängder är höga, vilket också kunde ses i de termodynamiska beräkningarna som visade att bildningen av blyklorid i gasfas var ca 9 gånger större än för referensfallet Borås avfall. Mängden zinklorid i gasfas påverkades dock inte utan visade resultat i samma storleksordningen som för referensfallet Borås avfall. Klor-, svavel- och alkalimängder var i samma storleksordning för Fall 4) som för referensfallet Borås avfall. Detta innebär att även alkalikloridmängderna var i samma storleksordning som Borås avfall.

4.3 Fall 5) SLF 20% (floterad), Röt slam 3,5% och Boråsavfall 76,5%

Denna bränslemix kemiska sammansättning kan ses i Bilaga A1. Då den kemiska sammansättningen för fall 5) jämförs med fall 4) kan konstateras att de är så gott som lika. Detta framgår också i de termodynamiska beräkningarna där resultaten mellan fall 4) och fall 5) är väldigt lika. Blyklorid i gasfas bildades ca 9 gånger mera jämfört med referensfallet Borås avfall. Bildningen av zinkklorid och alkaliklorid i gasfas var på samma nivå som för referensfallet Borås avfall.

4.4 Fall 6) SLF 50% (floterad) och Boråsavfall 50%

Denna bränslemix kemiska sammansättning kan ses i Bilaga A1. Fall 6) skiljer sig betydligt från fall 4) och fall 5). Mängden zink i bränslemixen är ca 2,5 gånger större än för fallen 4) och 5) och ca 21 gånger större än för fallet Borås avfall, se Tabell 2. Mängden bly i bränslemixen är mer än dubbelt så stor för fall 6) än för fall 4) och 5) och ca 20 gånger större ifall vi jämför med Borås avfall. Då redan både fall 4) och fall 5) visade sig innehålla betydande mängder bly och zink kan det konstateras att mängderna bly och zink i bränslemixen för fall 6) är mycket höga.

Då fall 6) studerades med hjälp av termodynamiska jämviktsberäkningar, så visades att bildandet av blyklorid och zinkklorid var termodynamiskt möjligt. Mängderna av de bildade bly- och zinkkloriderna var mer än dubbelt så höga som för fall 4) och 5). Mängderna bildade bly och zinkklorider i gasfas får anses som synnerligen höga jämfört med Borås avfall. Alkalikloridmängderna påverkades dock inte utan var i samma storleksordning som för fall 1).

4.5 Fall 7) SLF 20% (floterad) och Boråsavfall 80%

Denna bränslemix kemiska sammansättning kan ses i Bilaga A1. Fall 7) beräknades för att överblicka inverkan av röt slam i samförbränning med SLF och Boråsavfall. Då röt slam i detta fall utelämnades kunde det konstateras att röt slam inte hade nämnvärd inverkan på korrosionssituationen för bränslemixen. Resultaten från detta fall är väldigt lika de för fallen 4) och 5). Allt bly ville enligt de termodynamiska jämviktsberäkningarna bilda blyklorid i gasfas i de lägre temperaturerna (350-650°C). Ur resultaten kan avläsas att bildningen av blyklorid i gasfas var ca 9 gånger större än för referensfallet Borås avfall. Mängden zinkklorid och alkaliklorid i gasfas var i storleksordningen samma som för referensfallet Borås avfall.

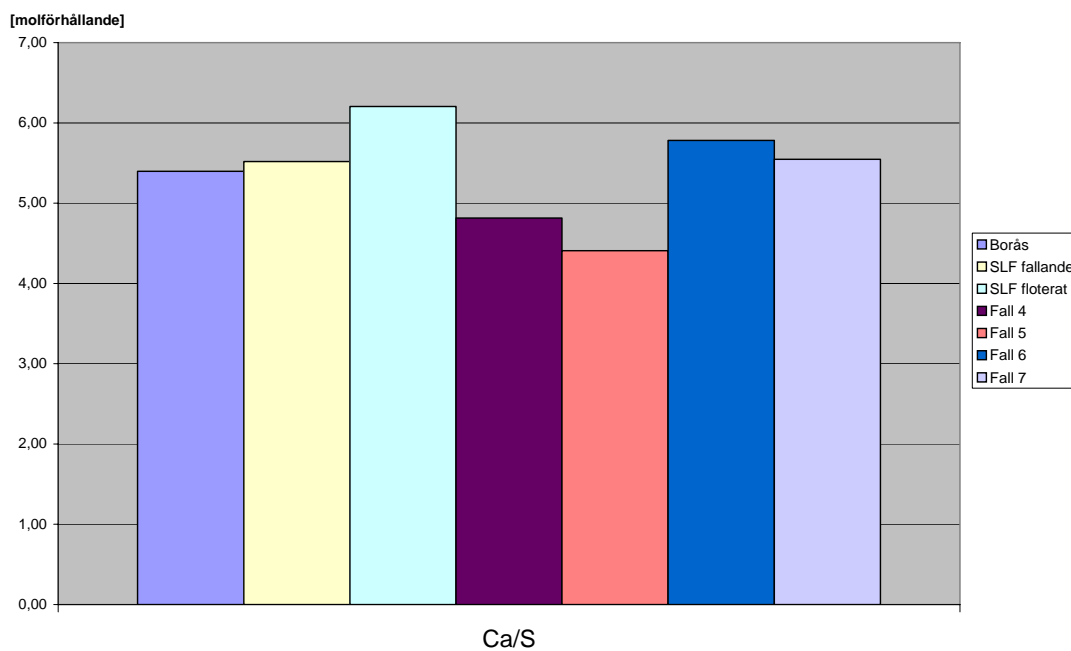
5 Resultatredovisning

Tabell 2. En jämförelse mellan de olika fallen i vad deras bränslemix innehåller

Table 2. A comparison between the fuel mixtures studied

	Mängd Pb i bränslemix [mg/kg ts]	Mängd Zn i bränslemix [mg/kg ts]	Mängd Cl i bränslemix [vikt-% ts]	Mängd S i bränslemix [vikt-% ts]	Mängd Na i bränslemix [mg/kg ts]	Mängd K i bränslemix [mg/kg ts]	Mängd Ca i bränslemix [mg/kg ts]
Fall 1)	41	580	0,53	0,40	6950	3910	26990
Fall 2)	2070	25600	1,14	0,38	5580	3330	26350
Fall 3)	1530	22200	0,71	0,31	4730	3380	23660
Fall 4)	357	5160	0,52	0,44	6080	3940	28840
Fall 5)	348	5040	0,51	0,47	5950	4000	25570
Fall 6)	850	12300	0,63	0,35	5740	3620	25180
Fall 7)	382	5520	0,57	0,38	6440	3790	26230

Som en jämförelse mellan de olika beräkningsfallen så visas några nyckeltal i Figur 3 och Figur 4. Av Figur 3 framgår att det finns ett mycket stort överskott av kalcium i alla beräkningsfall.

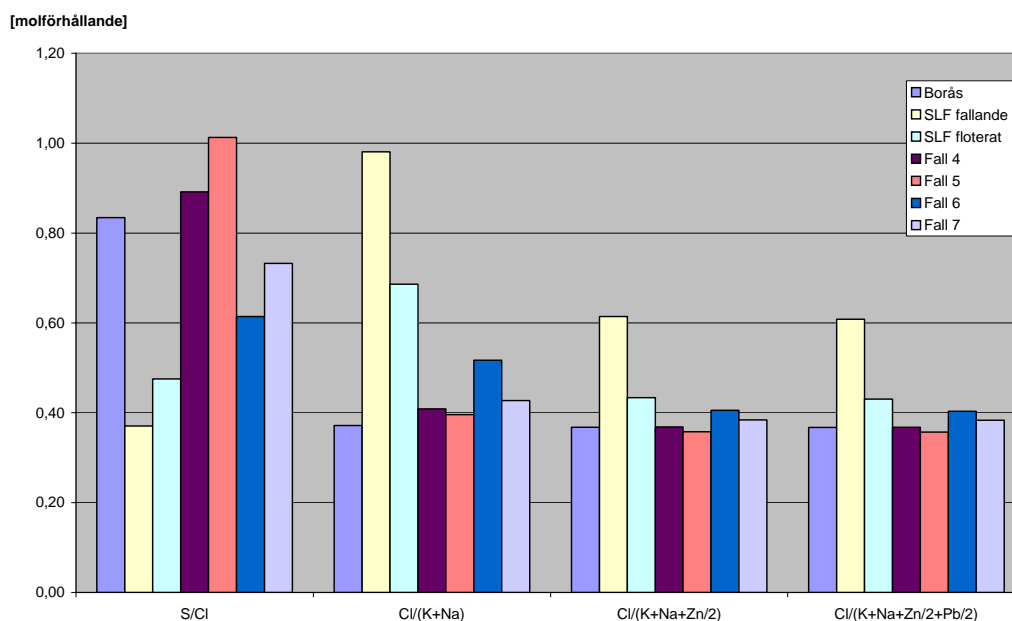


Figur 3. Kalcium till svavelförhållande (molförhållande Ca/S) för de olika beräkningsfallen

Figure 3. Calcium to sulphur (molar ratio Ca/S) for the different calculations

Ett svavel/klor-molförhållande på 0,5 är teoretiskt tillräckligt för att alkalikloriderna skall reagera till sulfater. Sättet på hur man tillför svavlet har betydelse för hur stort överskottet av svavel behöver vara. Erfarenheter från fullskaleförsök visar att tillförs svavlet med bränslet, t.ex. med torv, kol, slam eller som elementärt svavel så måste kvoten vara upp mot 4 för att KCl skall sulfateras. Detta beror bl.a. på att det finns svavelabsorberande ämnen i bränsleaskan (som kalcium) som konkurrerar [22]. I Figur 4 ser vi att svavel/klorförhållandet i de olika beräkningsfallen ligger som max på 1, vilket troligtvis är för lite för att vi skall se någon effekt på minskade alkaliklorider.

Tidigare erfarenheter visar på att ett klor/alkali-förhållande på över 0,3 ger stor risk för bildning av korrosiva klorrika påslag på värmeytor [23]. Ju högre tal desto större risk. Alla beräkningsfall innehåller enligt nyckeltalen i Figur 4 tillräcklig mängd klor för att kunna ge klorrika beläggningar av såväl alkali, bly som zink.



Figur 4. Några nyckeltal för de olika beräkningsfallen

Figure 4. Some key numbers for the different calculations

I Tabell 3 visas nivåer av klorider för de olika beräknade fallen. Där kan vi se att alkalikloridhalterna är ungefär lika höga i alla beräkningsfall. Zinkkloridhalten är förhöjd i fall 2), 3) och 6), där stor andel av SLF utan rötslam beräknats. Däremot i fall 4), 5) och 7) är zinkkloridhalterna ungefär lika höga som vid normal avfallsförbränning. En liten andel SLF, med eller utan rötslamsinblandning, gör ingen skillnad för zinkkloridhalterna. Blykloridhalterna är dock förhöjda så fort som SLF blandas i. Vid låg inblandning av SLF (20%) med eller utan rötslamsinblandning, fall 4), 5) och 7), blir blykloridhalterna förhöjda jämfört med normalt avfallsbränsle. Med större inblandning av SLF (50-100%) blir blykloridhalterna extremt höga.

Tabell 3. Bildning av olika klorider enligt termodynamiska jämviktsberäkningar för de olika fallen

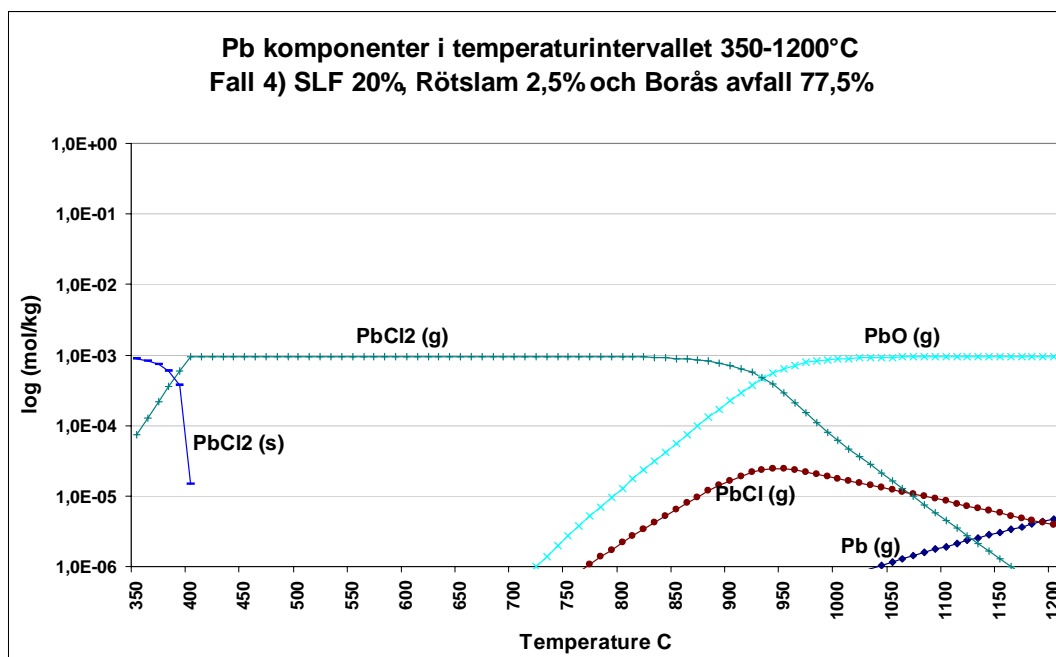
Table 3. Formation of different chlorides according to the chemical equilibrium calculations for the different calculated cases.

Formation av följande ämne enligt termodynamiska jämviktsberäkningar	Fall 1)	Fall 2)	Fall 3)	Fall 4)	Fall 5)	Fall 6)	Fall 7)
PbCl ₂ (g)	Yellow	Green	Green	Blue	Blue	Green	Blue
ZnCl ₂ (g)	Yellow	Green	Green	Yellow	Yellow	Green	Yellow
NaCl(g)	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow
KCl(g)	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow

Yellow	"Typisk" mängd för Borås avfallsspanna, bränslemix i Bilaga A1 "Typical" amount for Borås wasteboiler, fuelmix in Appendix A1 PbCl ₂ (g) 1-4 ppm* KCl(g) 200-300 ppm**	ZnCl ₂ (g) 1-4 ppm* NaCl(g) 30-70 ppm**
	*= vid ca 600°C *= at around 600°C	**= vid ca 1000 °C **= at around 1000 °C
Blue	Mycket High amount PbCl ₂ (g) 4-8 ppm*	ZnCl ₂ (g) 4-8 ppm*
Green	Extremt mycket Very high amount PbCl ₂ (g) 8-40 ppm*	ZnCl ₂ (g) 8-40 ppm*

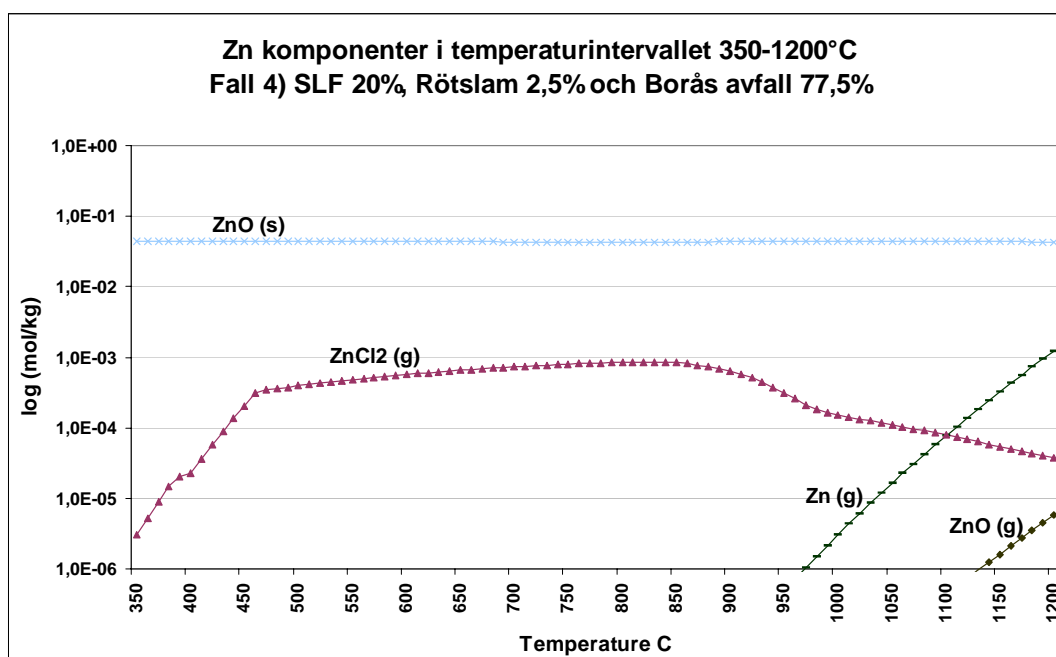
Bly och zink tenderar att bilda klorider när klor finns tillgänglig [7][10][11]. Bly bildar främst PbO och PbCl₂ i gasfas medan zink främst bildar fast zinkoxid. Även gasformig ZnCl₂ bildas, men merparten av zink förekommer som ZnO (s).

Hur de olika komponenterna av bly och zink fördelar sig kan avläsas ur Figur 5 och Figur 6 där fall 4) visas som ett typexempel. Ur Figur 5 kan man avläsa att PbCl₂(g) främst bildas vid temperaturer under ca 850°C, medan bildningen av ZnCl₂(g) är mera stabil under temperaturintervallet 350-1200°C och når sin högsta mängd vid ca 850°C, vilket kan avläsas ur Figur 6.



Figur 5. Alla blykomponenter inom temperaturintervallet 350-1200°C, enligt de termodynamiska jämviktsberäkningarna för Fall 4).

Figure 5. All lead components for the temperature interval 350-1200°C according to the chemical equilibrium calculations for Case 4).



Figur 6. Alla zinkkomponenter inom temperaturintervallet 350-1200°C enligt de termodynamiska jämviktsberäkningarna för Fall 4).

Figure 6. All zinc components for the temperature interval 350-1200°C according to the chemical equilibrium calculations for Case 4).

6 Resultatanalys

Resultaten från de termodynamiska beräkningarna visar att förbränning av SLF ger tendens att bilda mycket höga halter av bly- och zinkklorider i rökgasen. Speciellt för dessa bly- och zinkklorider är att de är stabila i "kallare" rökgastemperaturer, <650°C, till skillnad från alkalikloriderna. Genom att hålla en låg inblandning av SLF (20%), med eller utan rötslamsinblandning, kan zinkkloridhalterna hållas på samma nivå som vid normal avfallsförbränning. Blykloridhalten ökar med ökad inblandningsandel SLF som används.

Nivån för alkalikloridhalterna var ungefär samma i alla beräknade fall, dvs. tillsats av SLF eller rötslam påverkade inte mängden alkaliklorid i rökgasen.

De termodynamiska beräkningarna visade att tillsatsen av rötslam i bränslemixen inte gav någon påtaglig positiv effekt gentemot korrosion. Tillsatsen av rötslam kan tänkas minska bildningen av gasformiga alkaliklorider i rökgasen, medan mängden gasformiga bly- och zinkklorider i rökgasen inte minskar med ökad andel rötslam. I beräkningarna är det rötslammets svaveleffekt som simuleras och eftersom tillgängligt svavel var relativt lågt (högt kalcium till svavelförhållande i samtliga fall) så erhöles ingen nämnvärd skillnad. Då rötslammets övriga parametrar (innehållet av fosfor, aluminiumsilikater och höga askhalt), som har visat sig positiva i hämmande av påslagsbildning, inte beaktats i de termodynamiska beräkningarna så kunde påtaglig effekt av rötslamsinblandningen inte påvisas.

6.1 Risker

Risker i förbränningen

En viktig del i inverkan av bly och zink är att deras klorider kan tillsammans med alkaliklorider bilda smältor vid låga temperaturer [7][10]. Kloridsmältor som förekommer på t.ex. överhettartubytors orsakar aggressiv korrosion, vilket förkortar överhettartubens livslängd. Det är därför av vikt att försöka undvika för höga halter av bly- och zinkklorider på värmeöverförande ytor. Därför bör eventuella framtida testkörningar, med stor inblandning av bränsle med höga bly- och zinkhalter, i pannor med överhettare undvikas.

Då bly- och zinkkloridmängderna ökar i rökgasen ökar också risken för korrosion vid lägre materialtemperaturer. För de studerade fallen bör det också påpekas att risken för fouling är relativt hög pga. höga mängder gasformiga klorider i rökgasen som kan kondensera på värmeöverförande ytor och därmed öka nedsmutsningen i pannan.

Risken för bäddagglomerering kan tänkas öka vid tillförsel av rötslam, pga. en möjlig bildning av lågsmältande kalium-fosfor-silikat-föreningar. Vid den inblandningsmängd av rötslam som beräknats i detta projekt (fall 4 och 5) är risken för bäddagglomerering dock moderat. Vid tidigare samförbränningsförsök med alkalihaltiga biobränslen och rötslam har inte ökad bäddagglomerering noterats [2]. Inblandning av SLF förväntas inte påverka agglomereringsbenägenheten.

Risker i rökgasreningen

Brom är det viktigaste ämnet gällande risker för rökgasreningssystemet. Bildas bromin, B_2 (gas), i alltför höga halter kan det förstöra textilfiltret om det inte är av PTFE-typ (teflonfilter som tål höga temperaturer). Är rökgasen fuktig och det finns kalk närvarande kan brominbildning undvikas.

Brom kommer i huvudsak från flamskyddsmedel. Bromhalten i SLF-analyserna (se Bilaga A), är inte så höga att det borde vara några problem. Halter på under 20 mg/Nm^3 i rökgasen är normalt alltid riksfritt. För halter mellan $20\text{-}100 \text{ mg/Nm}^3$ kan kalk tillsättas för att justera till riskfria nivåer. Halter på 200 mg/Nm^3 är en farlig nivå.[25].

Bromhalten på SLF är $0,08\%$ vikt ts enligt bränsleanalysen i Bilaga A, vilket motsvarar en brominhalt på ca 20 mg/Nm^3 torr gas i samförbränningsfall 5. Bromvärdet är ett relativt högt värde för SLF av idag, vilket förklaras av att det är en summering av brom och flour, där brom står för ca 25% av värdet. Normalt ligger bromhalten på under $0,02\%$ vikt ts. I framtiden kan det dock förväntas något högre värden än $0,02\%$ vikt ts då användandet av flamskyddsmedel ökar.

Alla bränsleblandningar i beräkningsfallen innehåller mycket kalk och framförallt i fallen med rötslam så innehåller rökgasen mycket fukt, vilket innebär att bildningen av bromin borde vara låg.

Även omhändertagande av eventuell vätefluorid sker med kalcium närvarande (bildar kalciumfluorid). Vätefluoridhalten bör normalt ligga på $10\text{-}20 \text{ mg/Nm}^3$, eller åtminstone under 30 mg/Nm^3 . Det kan i princip uteslutas att det skulle bildas några oroväckande halter då gasen är fuktig och kalcium finns i överskott.

7 Slutsatser

Korrosion och beläggningar

Sameldning av rötslam med blandning av avfall och SLF hade ingen nämnvärd effekt på mängden bildad gasformig bly- och zinkklorid enligt de termodynamiska jämviktsberäkningarna.

Sameldning av rötslam med avfall och SLF kan enligt de teoretiska kemiska jämviktsberäkningarna minska en aning på mängden alkaliklorider i rökgasen. Då mängden alkaliklorider i rökgasen redan är mycket hög tack vare förbränningen av avfall och SLF, så kan en minskning av gasformiga alkaliklorider endast ses som en teoretisk minskning och är därmed av ringa betydelse under verkliga förbränningsförhållanden.

Genom att samelda SLF med annat avfall kan halterna hållas på en nivå som en normal avfallspanna vid 40 bar och utan överhettare kan hantera. Risk för ökad beläggningbildning och korrosion i eldstad och efterföljande konvektionsytor finns. Bly- och zinkklorider faller ut vid lägre temperaturer än alkaliklorider gör varmed det är inte vid de höga utgående överhettartemperaturerna som de ökade riskerna finns utan på de något kallare ytorna

8 Rekommendationer och användning

SLF bör samförbrännas med annat avfall och inte eldas som monobränsle för att undvika att riskera beläggingsbildning och korrosion. En inblandning av maximalt 20% på energibasis rekommenderas i en vanlig 40 bars avfallspanna (metalltemperatur 280°C). Det rekommenderas att välja en panna med mättad ånga utan överhettare eftersom man då kan tänkas undvika ett flertal problem orsakade av bly- och zinkföreningar.

Det bör nämnas att förbränning av SLF förhöjer korrosionsrisken och beläggingsrisken även för ekonomiser och eldstadsväggar vid lägre materialtemperaturer (<450°C) och kan därmed förkorta deras livslängd. En 20 bars panna mättad ånga (metall temperatur 245 °C) skulle teoretisk vara ett ännu säkrare sätt att undvika eventuella operativa problem orsakade av bly- och zinkföreningar.

För att minska risker med beläggingsproblem kopplat till SLF så är det i första hand klorhalten som skall försöka begränsas vid beredning av ett bränsle. I andra hand så är det bly och därefter zink.

De termodynamiska data som använts i de termodynamiska kemiska jämviktsberäkningarna i denna studie utvärderas och utvecklas konstant. Det fortgår forskningsprojekt där tidigare termodynamisk data utvärderas och ny data framställs experimentellt [22]. Detta arbete är tämligen arbetsdrygt och kan te sig långvarigt. Det kan senare vara intressant att göra en ny beräkning på vad rötslam har för inverkan vid samförbränning av avfall då ny termodynamiska data erhållits.

Eftersom denna utredning var enbart teoretisk bör en verifiering göras vid verkliga förhållanden. En provförbränning med avfall och SLF bör göras där korrosionssonder kan mäta beläggingsbildning och ev. korrosion testas. Olika inblandningsmängder av SLF kan testas för att kunna bedöma optimal inblandningsmängd. Samförbränning med rötslam kan också vara intressant, trots att denna utredning inte gav någon direkt skillnad av inblandning med rötslam. Slutligen bör påpekas att det kan finnas effekter som inte beräkningsprogrammet tar hänsyn till och som kan visa sig positiva vid verklig drift.

9 Litteraturreferenser

- [1] End of Life Vehicles (ELV) Directive - An assessment of the current state of implementation by Member States. Study requested by the European Parliament's Committee on the Environment, Public Health and Food Safety 2007 (IP/A/ENVI/FWC/2006-172/Lot 1/C1/SC2)
- [2] Gyllenhammar M., Herstad Svärd S., Davidsson K., Åmand L-E, Steenari B-M., Folkesson N., Pettersson J., Svensson J-E, Boss A., Johansson L., Kassman H.; "Ramprogram - Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem, Etapp 2", Värmeforsk Service AB, Rapport 1037, Stockholm December 2007
- [3] Zarrinpour A., Åmand L-E; "Samförbränning av avfall med biobränslen – Ett exempel med avfallspellet som utgångspunkt", Teknisk rapport A2007-001 , ISSN 0281-0034, Reproservice, Chalmers Tekniska Högskola Göteborg 2007
- [4] Eskilsson D., Johansson A., Johansson L., Wikström-Blomqvist E.; "Samförbränning av bilfluff, rötslam och avfall i en 20 MW fluidbäddpanna", SP-AR 2007:11, Statens Energimyndighet projektnr 22432-1, Stockholm December 2007
- [5] Åmand, L.-E., Leckner, B., Eskilsson, D., Tullin, C., (2006), "Deposits on heat transfer tubes during co-combustion of sewage sludge", Fuel 85, pp. 1313-1322
- [6] Sjöblom, R.:"Hypotheses and mechanisms for development of deposits containing zinc and lead in conjunction with combustion of wood waste", Värmeforsk Service AB, Rapport 734, Stockholm Mars 2001
- [7] Ljungdahl, B., Zintl, F.:"Demolition wood and sewage sludge. Problem identification related to bed sintering and emissions during combustion in a fluidized bed", Värmeforsk Service AB, Rapport 753, Stockholm November 2001
- [8] Berg, M., Andersson, A., Andersson, C., von Bahr, B. Ekvall, A., Eriksson, J., Eskilsson, D., Harnevie, H., Hemström, B., Jungstedt, J., Keihäs, J., Kling, Å., Mueller, C., Sieurin, J., Tullin, C., Wikman, K.:"Combustion on Waste wood. Second phase of the collaboration project on waste wood combustion", Värmeforsk Service AB, Rapport 820, Stockholm Mars 2003
- [9] Backman, R., Hupa, M., Hiltunen, M., Peltola, K.:"Interaction of behaviour of lead and zinc with alkalis in fluidized bed combustion or gasification of waste derived fuels", Proceedings of FBC 2005, 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion , May 22-25 2005, Toronto, Ontario, Canada, FBC2005-78074
- [10] Niemi, J., Enestam, S., Mäkelä, K.:" The influence of lead and zinc on superheater deposit formation in fluidized bed combustion of demolition wood", In Proceedings of the 19th International Conference on Fluidized Bed Combustion; Vienna 2006
- [11] Elled, A-L., Åmand, L-E., Eskilsson, D.:"Fate of Zinc during Combustion of Demolition Wood in Fluidized Bed Boiler", Energy&Fuels 2008, 22, p1519-1526, January 2008
- [12] Bale, C., Pelton, A., Thompson, W. T.:"FACT-database", CRCT École Polytechnique de Montréal, Quebec, Canada
- [13] Phase diagrams for Ceramists vol. I-III, Annual '91
- [14] Lindberg, D., Privat kommunikation, 2008

-
- [15] Kassman H., Andersson C., Högberg J., Åmand L.-E., Davidsson K.; "Gas Phase Alkali Chlorides and Deposits during Co-Combustion of Coal and Biomass", Proceedings of 19th International Conference on Fluidized Bed Combustion, May 21-24 2006, Vienna, Austria
- [16] Wikström-Blomqvist E., Franke J., Johansson I.; "Karaktärisering av fasta inhomogena avfallsbränslen – inverkan av metoder för provtagning och provberedning", Värmeforsk Service AB, Rapport 1036, Stockholm December 2007
- [17] Linder K.; "Sameldning av rötslam och energirika avfallsbränslen eller skogsbränslen", Värmeforsk Service AB Rapport 741, Stockholm juli 2001
- [18] Gyllenhammar M., Herstad Svärd S., Kjörk A., Larsson S., Wennberg, Åmand L.-E., Eskilsson D.; "Branschprogram; Slam från skogsindustrin fas II", Värmeforsk Service AB, Rapport 840, Stockholm november 2003
- [19] Koukkari, P., Penttilä, K., Hack, K., Petersen, S.: "Chemsheet – an efficient tool for thermodynamic process simulation", in Y.Brechet (editor): Microstructures, Mechanical Properties and Processes, Euromat 99 – Volume 3, Wiley-VCH Publishers, Weinheim, 200, p 323
- [20] Backman, R., Privat kommunikation, 2005
- [21] Enestam, S., Niemi, J., Mäkelä, K.: "STEAMAX – A novel approach for corrosion prediction, material selection and optimization of steam parameters for boilers firing fuel and fuel mixtures derived from biomass and waste", The Clearwater Conference, Clearwater, Florida, U.S.A., 2008
- [22] Davidsson K., Eskilsson D., Gyllenhammar M., Herstad Svärd S., Kassman H., Steenari B-M., Åmand L.-E.; "Ramprogram-Åtgärder för samtidig minimering av alkalirelaterade driftproblem", Värmeforsk Service AB, Rapport 997, Stockholm December 2006
- [23] Strömberg Birgitta; "Bränslehandboken", Värmeforsk Service AB, Rapport 911, Stockholm mars 2005
- [24] Sandström, M.: "Structural and Solid State EMF Studies of Phases in the CaO-K₂O-P₂O₅ System with Relevance for Biomass Combustion", Academic Dissertation, Energy Technology and Thermal Process Chemistry, Umeå University, 2006
- [25] Klas Göran Feldt, Simatek, Privat kommunikation, 2008

A Bränsleanalyser som använts till jämviktsberäkningarna

Tabell 1. Bränsleanalyser som använts till jämviktsberäkningarna
Table 1. Fuel analyses used for the equilibrium calculations

FUEL TYPE		Avfall (30% hushåll + 70% verksamhetsavfall)		Rötslam (Kommunalt)	SLF (Fallande) icke floterad	SLF Floterad
Origin		Borås /SP analysresultat		Sammanställning, Marianne Gyllenhammar /Stena Metall	Stena Metall	Stena Metall
Analyzed by:		SP Borås		Average result on many analysis	SP	SP
Remark:					Medeltal på 2 analyser (Malmö)	Medeltal på 2 analyser (Malmö)+ justerad fukthalt
Proximate analysis						
	moisture	wt-%	39,00	74,24	18,42	27,00
	ash	wt-% (d.s.)	20,50	46,14	42,60	42,70
Ultimate analysis (dry solids)						
	C	wt-% (d.s.)	44,68	27,38	35,04	35,95
	H	wt-% (d.s.)	5,77	3,99	4,48	4,70
	S	wt-% (d.s.)	0,40	1,05	0,38	0,31
	O (diff.)	wt-% (d.s.)	26,85	18,03	15,42	14,60
	N	wt-% (d.s.)	1,27	3,35	0,94	1,03
	Cl	wt-% (d.s.)	0,53	0,06	1,14	0,71
	Br + F	wt-% (d.s.)			0,08	0,07
	ash	wt-% (d.s.)	20,50	46,14	42,60	42,70
	SUM		100,00	100,00	100,00	100,00
Heating values						
	HHV, dry	MJ/kg	18,88	11,71	14,66	15,50
	HHV, wet	MJ/kg	11,52	3,02	11,96	11,32
	LHV, dry	MJ/kg	17,61	10,83	13,68	14,47
	LHV, wet	MJ/kg	9,79	0,98	10,71	9,90
	LHV, ash free, dry	MJ/kg	22,15	20,11	23,83	25,25
	LHV, ash free, wet	MJ/kg	11,19	1,11	16,41	14,39
Ash composition						
Ash content		wt-%	20,5	46,14	42,6	42,7
	Al2O3	wt-%	9,97	20,36	17,40	9,37
	SiO2	wt-%	42,77	32,80	28,41	27,33
	TiO2	wt-%	1,74	0,00	1,51	1,23
	Na2O	wt-%	4,57	0,80	1,77	1,49
	MgO	wt-%	2,58	1,73	2,65	2,13
	K2O	wt-%	2,30	1,42	0,94	0,95
	CaO	wt-%	18,42	6,46	8,65	7,75
	Fe2O3	wt-%	3,70	16,98	64,44	48,99
	P2O5	wt-%	1,16	14,52	0,20	0,10
	SO3	wt-%	0,00	0,00	0,00	0,00
	MnO	wt-%	0,00	0,15	0,56	0,45
	SUM	wt-%	87,21	95,23	126,53	99,80
			▲	▲	▲	▲
Element concentrations in the dry substance						
	Al	g/kg	10,82	49,73	39,24	21,17
	Si	g/kg	40,98	70,75	56,57	54,56
	Ti	g/kg	2,14		3,84	3,15
	Na	g/kg	6,95	2,74	5,58	4,73
	Mg	g/kg	3,19	4,80	6,82	5,48
	K	g/kg	3,91	5,45	3,33	3,38
	Ca	g/kg	26,99	21,31	26,35	23,66
	Fe	g/kg	5,30	54,80	192,01	146,32
	P	g/kg	1,04	29,24	0,36	0,19
	S	g/kg				
	Mn	g/kg		0,53	1,86	1,50
	SUM	g/kg	101,32	239,34	335,96	264,13
Heavy metals concentrations in the dry substance						
	Lead Pb	mg/kg	41	36	2069	1534
	Zinc Zn	mg/kg	580	607	25589	22209

A.1 Bränslemixarnas kemiska sammansättning

Tabell 2. Bränslemixarnas kemiska sammansättning för fallen 4), 5), 6) och 7)

Table 2. The chemical composition for cases 4), 5), 6) and 7)

FUEL TYPE			Fall 4)		Fall 5)		Fall 6)		Fall 7)
Origin			SLF floterad 20%, slam 2,5%, Borås avfall 77,5%		SLF floterad 20%, slam 3,5%, Borås avfall 67,5%		SLF floterad 50%, Borås avfall 50%		SLF floterad 20%, Borås avfall 80%
Analyzed by:									
Remark:									
Proximate analysis									
	moisture	wt-%	44,28		46,60		33,03		36,62
	ash	wt-% (d.s.)	27,63		28,37		32,53		25,57
Ultimate analysis (dry solids)									
	C	wt-% (d.s.)	41,29		40,65		39,95		42,69
	H	wt-% (d.s.)	5,37		5,32		5,19		5,53
	S	wt-% (d.s.)	0,44		0,47		0,35		0,38
	O (diff.)	wt-% (d.s.)	23,42		23,19		20,21		24,05
	N	wt-% (d.s.)	1,42		1,49		1,14		1,22
	Cl	wt-% (d.s.)	0,52		0,51		0,63		0,57
	ash	wt-% (d.s.)	27,63		28,37		32,53		25,57
	SUM		100,00		100,00		100,00		100,00
Heating values									
	HHV, dry	MJ/kg	17,49		17,26		17,05		18,11
	HHV, wet	MJ/kg	9,74		9,22		11,42		11,48
	LHV, dry	MJ/kg	16,31		16,09		15,91		16,89
	LHV, wet	MJ/kg	8,00		7,45		9,85		9,81
	LHV, ash free, dry	MJ/kg	22,53		22,47		23,58		22,70
	LHV, ash free, wet	MJ/kg	9,46		8,79		12,59		11,71
Ash composition									
Ash content									
	wt-%		27,63		28,37		32,53		25,57
	Al ₂ O ₃	wt-%	11,42		11,96		9,54		9,74
	SiO ₂	wt-%	36,10		35,90		31,79		36,88
	TiO ₂	wt-%	1,30		1,22		1,38		1,55
	Na ₂ O	wt-%	2,97		2,83		2,38		3,40
	MgO	wt-%	2,30		2,26		2,26		2,41
	K ₂ O	wt-%	1,72		1,70		1,34		1,79
	CaO	wt-%	13,04		12,61		10,83		14,35
	Fe ₂ O ₃	wt-%	20,62		20,51		35,92		20,97
	P ₂ O ₅	wt-%	2,92		3,63		0,41		0,76
	SO ₃	wt-%	0,00		0,00		0,00		0,00
	MnO	wt-%	0,17		0,17		0,32		0,17
	SUM	wt-%	92,60		92,79		96,17		92,01
Element concentrations in the dry substance									
	Al	g/kg	16,70		17,96		16,43		13,18
	Si	g/kg	46,67		47,61		48,34		44,08
	Ti	g/kg	2,15		2,07		2,69		2,37
	Na	g/kg	6,08		5,95		5,74		6,44
	Mg	g/kg	3,83		3,87		4,43		3,71
	K	g/kg	3,94		4,00		3,62		3,79
	Ca	g/kg	25,75		25,57		25,19		26,23
	Fe	g/kg	39,85		40,70		81,73		37,49
	P	g/kg	3,53		4,50		0,58		0,85
	S	g/kg	0,00		0,00		0,00		0,00
	Mn	g/kg	0,37		0,38		0,81		0,34
	SUM	g/kg	148,87		152,61		189,56		138,49
Heavy metals concentrations in the dry substance									
	Lead Pb	mg/kg	356,73		347,67		850,18		381,844
	Zinc Zn	mg/kg	5105,88		4957,33		12302,55		5517,786



WASTE REFINERY
SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut
Box 857, 501 15 Borås
wasterefinery@sp.se
www.wasterefinery.se